

PAT-NO: JP404115580A
DOCUMENT- JP 04115580 A
IDENTIFIER:
TITLE: THIN AMORPHOUS SEMICONDUCTOR
FILM

PUBN-DATE: April 16, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MIYAJI, KENJI	
KOYAMA, MASATO	
ASHIDA, YOSHINORI	
FUKUDA, NOBUHIRO	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUI TOATSU CHEM INC	N/A

APPL-NO: JP02234393

APPL-DATE: September 6, 1990

INT-CL (IPC): H01L031/04 , H01L021/205

US-CL-CURRENT: 257/56

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a thin amorphous semiconductor film having a narrow optical band gap, excellent electro-optical characteristics and, further, an improved stability against light irradiation by a method wherein the thin amorphous semiconductor film is formed by the repetition of a process in which a thin semiconductor film having a specific content of bound hydrogen and/or deuterium is formed and a process in which the formed thin semiconductor film is exposed to a discharge atmosphere containing deuterium.

CONSTITUTION: A film forming chamber 1 and a reforming chamber 2 are provided. Sputtering apparatuses for depositing silicon and electrodes for generating discharges are provided in the respective chambers 1 and 2. The two chambers 1 and 2 are linked with each other by a conveyer. A substrate is continuously moved back and forth between the two chambers 1 and 2. A thin semiconductor film is formed by the repetition of a process in which a thin semiconductor film having 20 atomic % of bound hydrogen and/or deuterium is formed and a process in which the formed thin semiconductor film is exposed to a discharge atmosphere containing deuterium. The thickness of the thin semiconductor film formed by one repetition is 5-100 \AA . With this constitution, a thin amorphous semiconductor film having a narrow optical band gap, excellent electro-optical characteristics and, further, excellent optical deterioration proofness that hardly shows change of the characteristics by light application can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1992, JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平4-115580

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)4月16日

H 01 L 31/04
21/2057739-4M
7522-4M

H 01 L 31/04

V

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 非晶質半導体薄膜

⑮ 特 願 平2-234393

⑯ 出 願 平2(1990)9月6日

⑰ 発 明 者	宮 地	賢 司	神奈川県横浜市栄区飯島町2882番地
⑰ 発 明 者	小 山	正 人	神奈川県横浜市戸塚区矢部町1541番地
⑰ 発 明 者	芦 田	芳 徳	神奈川県横浜市戸塚区矢部町1541番地
⑰ 発 明 者	福 田	信 弘	神奈川県横浜市栄区飯島町2882番地
⑰ 出 願 人	三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号		

明 細 書

1. 発明の名称

非晶質半導体薄膜

2. 特許請求の範囲

(1) 結合水素および/または重水素量が20原子%以下の半導体薄膜の形成工程と、該形成された半導体薄膜を重水素を含む放電雰囲気に曝す工程の繰り返しを行うことにより形成された半導体薄膜であって、一度の繰り返しにおいて形成される半導体薄膜の厚みが、5から100 Åである半導体薄膜。

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は非晶質太陽電池の高性能化に関し、とくに、それを構成する非晶質薄膜の高品質化を図る技術に関する。

〔背景技術〕

非晶質太陽電池は電卓や時計を駆動するための、出力の小さいエネルギー供給源としてすでに実用化されている。しかしながら、太陽光発電用途のように、0.1 W以上のような出力の大きいエ

ネルギー供給源としては、性能および安定性に関しては十分とはいえず、性能向上をめざして、各種の検討が実施されている。しかしながら、この性能の向上については、プラズマCVD法、光CVD法、熱CVD法等の成膜手法で形成される水素化非晶質シリコンにとっては、本質的なものであり、改善が困難との悲観的な見方もあった。

この解決のために特開昭63-14420に薄膜の形成と水素あるいはハロゲン化合物によるプラズマ処理を繰り返すことが開示されているが、特性の改善は満足されるものではない。我々は、この問題は、成膜中に多量の水素が同伴されて、水素化非晶質シリコンを形成することにあると考えて、その解決手法を特願昭63-308909、特願平01-163710、165402、165403、特願平02-011803で提案した。すなわち、成膜工程においては、水素量の少ない非晶質シリコンを形成して、つぎにこの膜を水素ガス、フッ化水素ガス、フッ素ガス、三フッ化窒素、四フッ化炭素などの非堆積性の反応性ガ

スを含む放電雰囲気中で処理するものであって、従来より狭光学的バンドギャップで、良好な光電特性を有し、光照射に対する安定性もかなり改善することができた。本発明では、さらに処理放電雰囲気について検討を継続し、光照射に対し格段に安定化を図ることができる技術を見出したので、その内容をここに開示する。

(発明の基本的着想)

本発明者らは、プラズマCVD法により、半導体薄膜を特定膜厚だけ形成(以下、成膜と略称する)したのち、重水素を含む放電雰囲気に曝す工程を繰り返すことにより、狭光学的バンドギャップで、電気光学的特性は従来のSi薄膜より良好で、かつ光照射による特性変化がほとんどない耐光劣化に優れた半導体薄膜を得られることを見出した。

(発明の開示)

本発明は、結合水素および/または重水素量が20原子%以下の半導体薄膜の形成工程と、該形成された半導体薄膜を重水素を含む放電雰囲気に曝

厚を薄くすると、結晶化する恐れがあり、アモルファス薄膜としては、過度に薄く出来ないのである。

本発明において、使用される効果的な物理的成膜方法を以下に説明する。

成膜のための出発原料としてシリコン、炭化シリコン、窒化シリコン、シリコン-ゲルマニウム合金(または複合粉末)、シリコン-錫合金(または複合粉末)等の元素や化合物、合金を効果的に用いることができる。この他にも炭素、ゲルマニウム、錫等の元素、化合物、合金を用いることもできる。成膜条件は結合水素および/または重水素量を特定量以下に少なくする以外にはとくに限定されるものではない。半導体薄膜中の結合水素および/または重水素量は20 at%以下であり、好ましくは、10 at%以下になるような成膜条件が選択される。20 at%を超えてあまり多量の結合水素量や重水素量があると、重水素を含む放電処理の効果がない。もちろん、これらの条件を満足する範囲内であれば、不活性ガス、水素、重水素、

す工程の繰り返し行うことにより形成された半導体薄膜であって、一度の繰り返しにおいて形成される半導体薄膜の厚みが、5 から100 Åである半導体薄膜である。

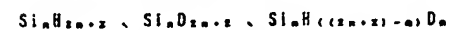
本発明において、成膜工程は特に限定されるものではない。具体的には、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどの物理的成膜方法や、光CVD、プラズマCVDなどの化学気相成膜(CVD)法により、成膜する工程であり、改質工程とは、その薄膜を重水素を含む反応性ガスを含む放電を発生させて、この放電の雰囲気中に曝すことにより、半導体薄膜の性質を改善する工程である。

本発明においては、薄膜を形成する成膜工程と改質工程とを繰り返すこと、ならびに一度の繰り返すにより形成される半導体薄膜の厚みを、5 から100 Åに、好ましくは10から80 Åに、さらに好ましくは30から50 Åに規定することが、重要な要件であり、これ以外の成膜条件は特に本発明の効果何を何ら妨げるものではない。なお、あまりに膜

炭化水素、フッ素、酸素ガス等の雰囲気中で成膜することができる。具体的な条件として、ガス流量は、1 ~100 sccm、反応圧力は、0.001mtorr~10 mtorr の範囲である。また、成膜速度に応じて流量・圧力・電力等の成膜条件は適宜選択される。成膜温度については、基板温度を管理することで成膜が行われる。温度範囲は、基本的には制約をうけるものではないが、改質工程に適合させて温度を設定することが好ましい。具体的には、500 °C以下の温度範囲で選択される。

一方、効果的なCVD法の具体的示例を以下に示す。

成膜のための原料ガスとして、一般式、



(n, a は自然数)で表されるモノシラン、ジシラン、トリシラン、テトラシランなどシラン化合物や、フッ化シラン、有機シラン、炭化水素等が用いられる。また、水素、重水素、フッ素、酸素、ヘリウム、アルゴン、ネオン、窒素等のガスを原料ガスとともに導入しても良い。これらのガス

を用いる場合には、原料ガスに対して0.01~100% (容積比率) の範囲で用いると効果的であり、成膜速度や膜特性 (水素量など) を考慮して適宜選択されるものである。

成膜条件については、CVD法においても、物理的成膜方法と同様に、結合水素および/または重水素量を特定量以下に少なくする以外にはとくに限定されるものではない。半導体薄膜中の結合水素および重水素量は20 at%以下であり、好ましくは、10 at%以下になるように、成膜条件が選択される。具体的な条件を以下に開示する。

光CVDは、低圧水銀ランプや重水素ランプや希ガスランプなどの、好ましくは、波長350 nm以下の紫外光源を用いて原料ガスを分解し成膜が行われる。成膜時の条件として、ガス流量 1~100 sccm、反応圧力 15 mtorr ~ 大気圧、基板温度 200 ~ 600 °C、基板の耐熱性、成膜速度から考えられる成膜時間、後処理のプラズマ処理温度等を考慮すると、より好ましくは、300 ~ 500 °C の範囲において適宜選択される。

窒素、四フッ化炭素等の混合ガスでも構わない。混合ガス中の重水素量は、少なくとも1%以上、好ましくは10%以上、更に好ましくは50%以上、もっと好ましくは、80%以上である。

改質工程の具体的な条件を次に開示する。放電は、放電電力 1~500W、重水素を含む反応性ガスの流量 5~500sccm、圧力、0.001torr~大気圧の範囲において、発生維持される。改質工程における温度条件は基板の温度で管理される。この基板温度は、成膜工程の基板温度と同じかあるいはより低い温度であり、室温から600 °C、好ましくは、200 ~ 500 °C である。

一回の成膜工程においては、5 から100 Åに、好ましくは10から80Åに、さらに好ましくは30から50Åの膜厚に形成される。1サイクルに要する時間は特に限定される要件ではないが、1000秒以内数秒以上程度が好ましい。成膜工程から改質工程へ移行する時間および改質工程から成膜工程に移行する時間はできる限り短いほうが好ましい。この時間は装置形状・寸法、真空排気システム等

また、プラズマCVDについて、以下に具体的に示す。放電の方式として、高周波放電、直流放電、マイクロ波放電、ECR放電等の方式を有効に用いることができる。原料ガスの流量1~900 sccm、反応圧力0.001torr~大気圧、電力1mW/cd~10W/cdの範囲で十分である。これらの成膜条件は成膜速度、放電方法に応じ適宜変更されるものである。基板温度は200 ~ 600 °C であり、より好ましくは、300 ~ 500 °C である。

本発明において、改質工程は、かくして形成した薄膜を、重水素を含む反応性ガスを改質室に導入し、放電を発生させ、この放電雰囲気、成膜工程において形成された薄膜を曝す工程である。

放電を発生させる方式は高周波放電、直流放電、マイクロ波放電、ECR放電等を有効に利用することができる。重水素を含む反応性ガスとは、重水素、フッ素化合物等であり、重水素ガス、フッ化重水素ガス等を有効に用いることができる。また、これらのガスの混合及びこれらのガスと水素ガス、フッ化水素ガス、フッ素ガス、三フッ化

に依存する。具体的には1秒以内に短縮することもできる。

なお、本発明を実施するための装置は、特に限定するものではないが、例えば、第1図に示したような装置で実施することが出来る。該装置は成膜室1および改質室2から構成され、それぞれ、シリコンを堆積するためのスパッタリング装置および放電を発生させるための電極を有している。これらの2室は搬送装置 (基板搬送機構) 13により結合されており、基板10は両室を相互に連続的に移動し、成膜と改質を繰り返すことができる。もちろん、改質室においても、プラズマCVDによりシリコン薄膜を形成する構成とすることができるのである。

本発明の半導体薄膜が形成される基板は、本発明のプロセス温度に耐えること以外には本質的に限定される条件はない。青板ガラス、ホウケイ酸ガラス、石英ガラス等の透光性の材料や金属、セラミックス、耐熱性高分子材料等を基板として使用できる。また、太陽電池やセンサー等に用いら

れる、電極が形成された基板も本発明において有効に用いられることはもちろんである。

(実施例1)

第1図に示した装置を使用して実験を行った。該装置は成膜室1および改質室2から構成され、それぞれ、シリコンを堆積するためのスパッタリング装置および放電を発生させるための電極を有している。これらの2室は搬送装置により結合されており、基板は両室を相互に連続的に移動し、成膜と改質を繰り返すことができる。また改質室においてもプラズマCVDによりシリコン薄膜を形成することができる。本例では改質室に於てジシランと重水素混合ガスを用いてプラズマCVDにより成膜を行った。成膜条件はジシラン 2sccm、重水素50sccm、反応圧力0.25Torr、高周波電力15W、基板温度400℃であり、Si薄膜を約40Å成膜したのち、放電を止めることなく、ただちにジシランの供給を停止し、重水素50sccm、圧力0.25Torr、高周波電力15W、基板温度400℃において10秒間Si薄膜を放電中に暴露し改質工程を行

った。改質後、再びジシランを2sccm導入し、成膜工程—改質工程を同一条件で繰り返した。180回の繰り返しにより約7000Åの薄膜を得た。なお、薄膜中の結合水素および重水素量は後述するように5at%であった。ここで用いた基板は、石英ガラス基板および単結晶Si基板である。石英基板上に成膜したSi薄膜を用いて光学的性質の測定およびその一部に金属電極を形成し、電気特性を測定した。また、単結晶Si基板上に成膜した試料は赤外線吸収スペクトル測定により、結合水素および重水素量を推算するための試料とした。この結合水素および重水素量については、さらに二次イオン質量分析法(SIMS)によって確認した。

この結果、得られたSi薄膜の特性として、光学的バンドギャップ1.64eV、擬似太陽光(AM-1.5)100mW/cm²照射下の導電率(光導電率)は 1×10^{-4} S/cm、暗導電率は 7×10^{-11} S/cm、活性化エネルギー0.81eV、結合水素および重水素量は5at%であった。

さらに、このSi薄膜の光安定性を調べるために

、擬似太陽光AM-1.5、100mW/cm²を20時間連続照射し、光導電率の変化を観測した。初期の光導電率に対する20時間後の光導電率の変化は1%以下であり、きわめて安定性の高い薄膜であることが判明した。

(実施例2)

実施例1において一回の成膜厚みのみをより厚く変更し、約85Åとした。成膜厚みの変更は成膜時間を変更することにより実施した。成膜工程—改質工程の70回の繰り返しにより約7000Åの薄膜を得た。本方法により得られた薄膜の特性は、光学的バンドギャップ1.71eV、光導電率 4×10^{-5} S/cm、暗導電率 7×10^{-11} S/cmであり、結合水素および重水素量は、7at%であった。この光安定性を測定したところ、光導電率の変化率は約3.5%ほどであり、実施例1よりやや、光安定性が劣ったものの、従来のSi薄膜よりずっと良好であることが確認された。

(実施例3)

実施例1において、成膜厚みのみを薄く変更し

、約10Åとした。成膜厚みの変更は成膜時間を変更することにより実施した。成膜工程—改質工程の700回の繰り返しにより約7000Åの薄膜を得た。本方法により得られた薄膜の特性は、光学的バンドギャップ1.67eV、光導電率 6×10^{-5} S/cm、暗導電率 4×10^{-11} S/cmであり、結合水素および重水素量は、6at%であった。この光安定性を測定したところ、光導電率の変化率は約2%ほどであり、従来のSi薄膜に比べ大きく改善された。

(比較例1)

実施例1において、Si薄膜の形成後、改質工程を経ることなく7000Åの厚みにまで形成した。本方法により得られた薄膜の特性は、光学的バンドギャップ1.73eV、光導電率 5×10^{-5} S/cm、暗導電率 4×10^{-11} S/cmであり、結合水素量は、12at%であった。この膜特性は実施例1で示された膜特性に比べ低く、この光安定性を測定したところ、光導電率の変化率は約20%ほどの変化を示した。この変化率はSi薄膜の形成において、重水素を含まない通常のSi薄膜の変化率約40%より、かなり

改善されているものの、太陽電池の材料として用いるには、未だ信頼性が欠ける特性である。本比較例は改質工程が必須であり、改質工程を経過しなければ本発明の効果は充分発揮出来ないことを示すものである。

(比較例2)

実施例1において重水素の代わりに水素を用いて、薄膜形成を実施した。本方法により得られた薄膜の特性は、光学的バンドギャップ1.63eV、光導電率 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、暗導電率 $9 \times 10^{-11} \text{ S/cm}$ であり、結合水素量は、5 at%であった。この光安定性を測定したところ、光導電率の変化率は約5%ほどの変化を示した。光学的、電気的特性は本実施例と遜色ないものであったが、光照射に対する安定性がやや劣り、目的によっては、不十分である。改質工程での放電雰囲気为重水素であることが、膜の安定性を高度に改善するのに大きく影響していることを示すものである。

(発明の効果)

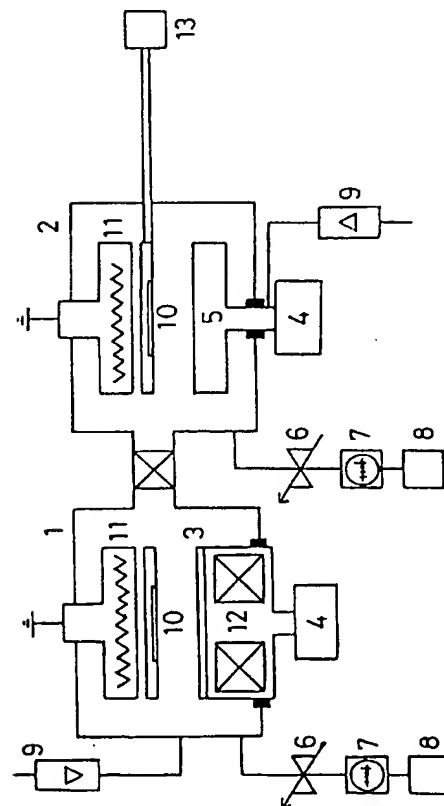
以上の実施例ならびに比較例から明かなよう

に、本方法を用いて、一度の繰り返し膜厚5から100 Åで、改質工程で重水素を含む反応性ガスの放電雰囲気中で処理し、作製した非晶質半導体薄膜は、改質工程を行わないで作製した非晶質半導体薄膜より光学的バンドギャップが狭く、良好な光電特性を有し、かつ本質的に問題とされている光照射に対する安定性も大幅に改善された。これは、非晶質太陽電池の光電変換効率の改善ならびに信頼性の一層の向上につながるものである。したがって、本発明は電力用太陽電池に要求される高変換効率ならびに高信頼性を可能にする技術を提供できるものであり、エネルギー産業にとって、きわめて有用な発明である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を実施するための、非晶質半導体薄膜製造装置の一例を示す模式図である。

図において、1……………成膜室（スパッタリング）、2……………改質室、3……………Siターゲット、4……………高周波電源、5……………高周波電極、6……………圧力制御弁、7……………ターボ分子ポンプ、8……………油回転ポンプ、9……………ガス流量計、10……………基板、11……………基板ヒーター、12……………マグネット、13……………基板搬送機構を示す。



第1図

特許出願人 三井東圧化学株式会社